

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-146318

7/17

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月4日

// B 01 D 53/14
B 01 D 53/34

1 3 5

C-8516-4D
Z-8014-4D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ガス混合物の処理

⑯ 特 願 昭60-280890

⑰ 出 願 昭60(1985)12月13日

優先権主張 ⑱ 1984年12月14日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8431597

㉑ 発 明 者 フィリップ・エドワード・ラングレー イギリス国クリーブランド、カールトン・イン・クリーブランド、テンブル・ハウス(番地なし)

㉒ 出 願 人 インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ビーエルシー イギリス国ロンドン市エスダブリュー1ビー・3ジエイエフ、ミルバンク、インペリアル・ケミカル・ハウス(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

ガス混合物の処理

2. 特許請求の範囲

1. CO_2 を含有するガスから CO_2 を分離する方法であつて、ガスを少くとも二つの部分に分割し、 CO_2 用液体吸収剤がガスと向流的に直列で流れて通る少くとも二つの CO_2 吸収帯の中へ上記部分の少くとも二つを供給し、上記帯からガスをその CO_2 濃度を低下させたのちに回収し、液体吸収剤が通過する吸収帯の最後から液体吸収剤を回収し、それから CO_2 を取出し、それを直接または間接に第一の吸収帯へ循環する、ことによる方法。

2. 吸収帯が類似の圧力で作動し、単一の圧力容器内に装備される、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. CO_2 を含有するガスを3部から5部に分割しそれらのすべてを3個から5個の吸収帯の中で処理する、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 液体吸収剤からの CO_2 の吸収および取出が類似温度において実施される、前記特許請求の範囲各項に記載の方法。

5. CO_2 の吸収が高温においておこり、かつ液体吸収剤からの CO_2 取出しが大気圧あるいはそれよりやや高い圧力において行なわれる、特許請求の範囲第4項に記載の方法。

6. 反応剤の一部を CO_2 へ酸化し、未転化反応剤を生成物の除去後に酸化段階へ循環し、残留物を酸化段階へ循環する前に上記生成物除去後の残留ガス混合物の少くとも一部を前記特許請求の範囲のいずれかに記載の方法によつて CO_2 を除くよう処理する、酸化方法。

7. 方法がエチレンを酸化エチレンへ酸化することから成る、特許請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 類似圧力で操作されるよう適合させられた少くとも二つの気/液接触帯、 CO_2 用液体吸収剤の流れを直列のそれらの帯の各々の中を下向きに流す手段、および CO_2 含有ガスの別々の流れを帯の各

々の中を上向きに流す手段、から成る、前記特許請求の範囲各項に記載の方法を実施するための圧力容器。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガス混合物の処理に関するものである。

例えば英国特許明細書725000から、二酸化炭素を含むガス混合物から二酸化炭素を、大気圧をこえる圧力にある、吸収帯の中で二酸化炭素を吸収できるアルカリ水溶液、例えば炭酸カリウム溶液（これは工程中において重炭酸カリウムを形成する）で以て二酸化炭素を洗滌し、その溶液を再使用のために再生することによつて、除くことが知られている。この再生は、より低い圧力において保たれた再生帯へ溶液を送りその中で二酸化炭素をフラッシュさせて除去し、そして溶液に煮沸またはスチーム・ストリッピングを行なつてさらに CO_2 を除くことによつて、行われる。

このタイプの処理は酸化工程、例えばエチレンのエチレンオキサイドへの酸化、において生成される工程流について実施することができ、その場

しかし、 CO_2 が不活性であるケースが常時あるわけではない。そのときには CO_2 濃度低減コストと工程中の CO_2 の有害効果のコストとの間である妥協をせねばならない。

例えば現存する酸化工程プラントを、例えばより活性な触媒を使用することによつて貫流転化率（passconversion）を増加させることによつて改良する場合には、このことが一つの問題を提起するかもしれない、そして、その CO_2 除去方法は、結果的には、 CO_2 を全体としてより多く除去しながら循環流中の CO_2 の同様の濃度を維持するために、障害が取除かれねばならない。

あるいはまた、 CO_2 回収コストを実質的に増すことなくその種の反応において CO_2 濃度を減らす、改善された CO_2 除去方法を求める必要性が存在する。

単にガスのより大きい割合を処理し従つて吸収剤の量を増すことはもちろん可能である。しかし、その手続きは明らかに金のかかることである。吸収剤容量を増すことを必要とすることなく CO_2 の

合には、反応剤の一部は二酸化炭素へ酸化され、未転化反応剤を工程へ循環することが望ましい。適切には、所望生成物を反応によつて生成される混合物からまず取出し、そして、残留混合物の少くとも一部を処理して二酸化炭素を除き、その後残留物を反応へ循環する。この手段によつて、反応中の二酸化炭素の蓄積が助けられる。

二酸化炭素除去コストの故に、混合物の小部分のみを処理して、 CO_2 の高水準取入れで操作される反応器の中を通る反応剤の毎貫流中で生成される量と等しい二酸化炭素の量を除去することが、いくつかの工程における実際であつた。二酸化炭素が反応において不活性（inert）である場合には、この手続は、与えられる吸着剤はどれでも限定されたガス処理速度をもち、一般にガスの CO_2 含量が高いほどその除去をする際の吸収剤の有効性が大きいので、きわめて満足できるものである。従つてこの方法によつて処理コストは下げられるが、しかし、反応は CO_2 の比較的高水準において実施される。

比較的低水準でプラントを運転することを可能にする別法は明らかに有利なものである。これを、吸収剤の液体の流れと組成を吸収段階の前後において不変のままとする方法と組合わせられるならば、再生装置および手順は不変のままとしかつ現存プラントの改良を単純化することができる。

本発明は CO_2 から成るガスから CO_2 を分離する方法から成り、その方法は、ガスを少くとも二つの部分に分割して、これらの部分の少くとも二つを、 CO_2 用液体吸収剤が直列でガスと向流的に流されている少くとも二つの CO_2 吸収帯の中へ供給し、上記帯域からガスをその CO_2 濃度を下げたのちに回収し、液体吸収剤をそれが通過する吸収帯の最後から回収し、 CO_2 をそれから回収し、そしてそれを直接的または間接的に第一吸収帯へ循環する、ことによる。

循環ガス流中で類似の CO_2 水準を保ちながら方法から除かれる CO_2 の量を増す手段として本発明を使用する場合には、 CO_2 除去段階はもちろんより多くの CO_2 を除かねばならない。この段階は、

通常は過剰設計されておだやかな圧力で実施されるので、多くの場合においては、代表的には単により多くの流れをこの段階に通してより多くの CO_2 を除くことを含み、主要な問題を提示するとは思えない。適切にはガスは3個から5個の部分に分割され、それらはすべて、前記のとりの3個から5個の吸収帯の中で前述のとおり処理される。

各吸収帯は類似圧力で操作でき、単一圧力容器内に容易に装備することができ、その容器はこの目的に区画を設けることができる。このことは、このような容器から成る現存プラントの修正を考えるとときには特に価値がある。必要ならば、各帯域を異なる圧力容器の中に装備することもできる。

吸収帯は板から成つていてよいが、適当なのは、例えばラシツヒ環、パウル・リングあるいはパール・サドル (Pall saddle) のような不規則充填、あるいは例えばスルツア・フオイル・パツキングのような配列充填から成る。

適切には、 CO_2 から成るガスの実質上全部を十

される。再生段階は適切にはほぼ大気圧またはややそれより高い圧力において実施されるが、再生段階と吸収段階の間の最大圧力差を再生段階を減圧で操作する必要性なしで可能とし、従つて吸収帯の入口と出口の間の CO_2 含量に適切な差を生じさせるためである。温度は、蒸発による吸収剤成分の余計な損失なしで CO_2 の有効吸収を可能にするために、再生段階中の圧力下で、吸収剤の沸点以下、ただしそれに近いことが適当である。吸収剤が水溶液である場合には、吸収段階中の温度は80-120℃が適切であり、好ましくは90-110℃である。

再生段階中の温度は例えば絶対圧で1から2バールの圧力において、適切には90から130℃、好ましくは100-120℃であり、いずれの段階からの水の損失も許容できるものと見做され容易に補給される。

吸収帯中の圧力はできるだけ高いことが好ましいが、しかし、もし可能ならばきわめて適切には、処理されるべきガスが発生する工程において使用

分な数の部分に分割して各々を相当する吸収帯の中で処理できるようにする。各帯において処理できるガスの量は、それを通つて流れる溶液量、充填タイプ、および特にガスと液体の向流式の流れに有効な断面積、によつて決定される。例えばガス流の1個の $\frac{1}{10}$ 部分が単一の向流式吸収帯の中で処理されてきた現存プラントが変換されるべき場合には、その現存の吸収帯を n 個の帯に分割することができ、その帯中でガスの $\frac{1}{10}$ 部分を処理することができる。この場合、ガスと液体とを向流とし、当初の吸収帯の断面積を横切つていたように、各新しい帯の各断面積を同じ割合で横切るようにする。

もし吸収剤によつて吸収される CO_2 の量が転換前後において同じであるならば、吸収剤帯へ供給されそしてそれから回収される吸収剤の組成は以前と同じであることができ、従つて再生手続きは同じままであることができる。

適切には、吸収段階は段階間の加熱と冷却の必要性を避けるために再生段階と類似の温度で実施

される圧力と釣合つて、 CO_2 除去段階と前記工程との間でガスを圧縮および膨脹させる必要性を回避する。エチレンを分子状酸素で以て不均質触媒上で酸化することによるエチレンオキサイド製造方法から誘導されるガスを処理する際には、吸収器中の圧力は適切には、10から30、例えば10から20バール（絶対値）である。 CO_2 除去段階の効果的操作のためには、吸収帯と再生段階との間の圧力差は少くとも5バールであるべきである。

吸収剤は当業者において知られる多くのものの一つであつてよく、炭酸カリウム/重炭酸カリウムの水中溶液が適当であり、任意的には添加剤と一緒にある。この場合には、入口における CO_2 含量対 K_2O 含量のモル比は適切には1.1から1.2であり、出口においては1.2から1.9、好ましくは1.2から1.5である。これらの値の間の差は好ましくは0.1から0.7である。揮発性成分から成る吸収剤の使用は、それらの蒸気が工程へ戻され工程がよくない影響を受ける場合には望まし

くない。

本発明の一つの形態をここで図面を参照して記述するが、第1図と第2図は本発明に準拠する転換の前後それぞれの方法を模型的に示すものであり、第3図は本発明において使用するための吸収器の断面であり、第4図はその吸収器中で使用するための液体分散器の図を示す。

プラストガス(主としてメタン)と塩素含有禁止剤との存在下でエチレンと酸素から成る流れを、担体上の銀から成る触媒と接触させることによるエチレン部分酸化によつて転化させるエチレンオキサイドプラント(1)は、エチレン、酸素、プラストガス、および、エチレンの一部の完全酸化によつて生成される CO_2 を含むガス流を放出する。

第1図においては、このガス流の $\frac{1}{3}$ は向流式で充填吸収塔(充填材はパル・リングである)(2)の中で、15%の化学量論的過剰の CO_2 を含む水中で30%の K_2CO_3 を含む溶液(すなわち、 CO_2 対 K_2O のモル比=1.15)の流れへ、15パー(絶対値)の圧力でかつ110℃の温度において

各帯へ供給するよう配置されている。

プラント(1)からのガス混合物の各々の $\frac{1}{3}$ 部分が改良吸収塔(8)の異なる帯域へ供給される。この改良装置の有効性がより大きいことから、プラントに供給されるガスの CO_2 水準はより低いものであつても、同じ選択率において、かつ CO_2 の同じ正味生産率の転換が各パスにおいておこる。かくして、 CO_2 が回収されるべき混合ガスは僅かに1.7%の CO_2 をもつ。これは三つの部分に分割され、各部分は吸収塔の異なる帯域の中で処理される。吸収剤は連続する帯域を通過するときに吸収剤の CO_2 含量が増すので、これらの帯域からの処理された流れは異なる CO_2 含量をもち、それぞれ0.6%、0.91%および1.18% CO_2 であり、そしてこれらは混合されて、反応器へ循環される組合せ混合ガスについて0.9%の CO_2 の含量を与える。これらの吸収帯の中の圧力と温度は同じままであり、そして同じ量の CO_2 が除去されるので、吸収帯へ供給されかつそれらから回収される吸収剤の組成もまた同じである。再生帯は従つて構造と操

通される。

この吸収塔から出る溶液は29%の化学量論的過剰の CO_2 を含み、再生塔(3)へ送られ、その中で、圧力は1パー(絶対値)へ下げられ、温度は110℃に保たれ、スチームが中に吹きこまれる。溶液中の CO_2 の化学量論的過剰はそれによつて15%へ下げられ、再生塔(2)へ戻される。

吸収塔を通過するガス混合物の CO_2 含量は27%から0.3%へ下げられ、未処理ガスと一緒にすることによつて反応へ戻されるガスは1.9%の CO_2 含量をもつ。

第2図に示す転換されたプリントにおいては、吸収塔(2)は第3図に示すとおり三つの帯域に分割される。第4図に示す液体分散器(4)は液体を側腕から充填材(ポールリング(poll ring)から成る)の各床(5)の頂部の上へ散布し、各床の底には支持格子(6)があり、そして上の方の二つの床の底にはガス流を分離する切り壁(7)があつて、それはまた吸収剤液体を集めかつ関連の液体分配板に供給する。ガスおよび液体に関して図示のとおり配管が

作において不変である。

吸収塔の各帯の間の圧力降下は全吸収塔の以前の圧力降下の約 $\frac{1}{3}$ である。このように、ガス量の3倍が駆動されねばならないけれども、全体の動力は類似である。

常時運転時のコストの変化がほとんどなしで、エチレンオキサイド反応は転換前の同じプラントと比べて1%だけ下げた平均の CO_2 水準において実施することができるということが、上記から見られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図と第2図はそれぞれ本発明に従うよう転換される前後の工程をそれぞれ模型的に示しており、

第3図は本発明において使用するための吸収塔の貫通断面を示し、第4図はこの吸収塔で使用するための液体分散板の図を示す。

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三



(外4名)

Fig.1.

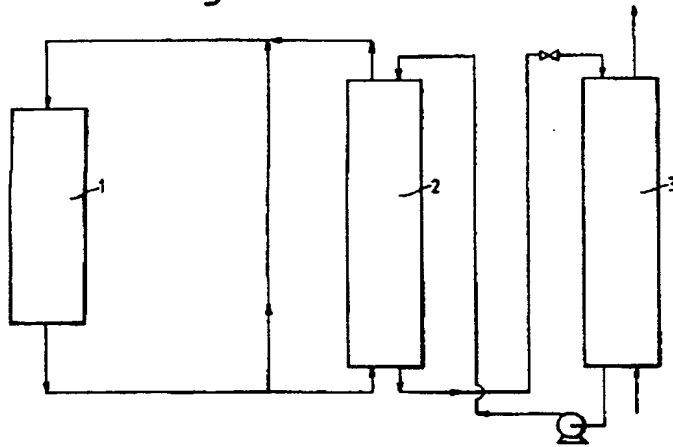


Fig.2

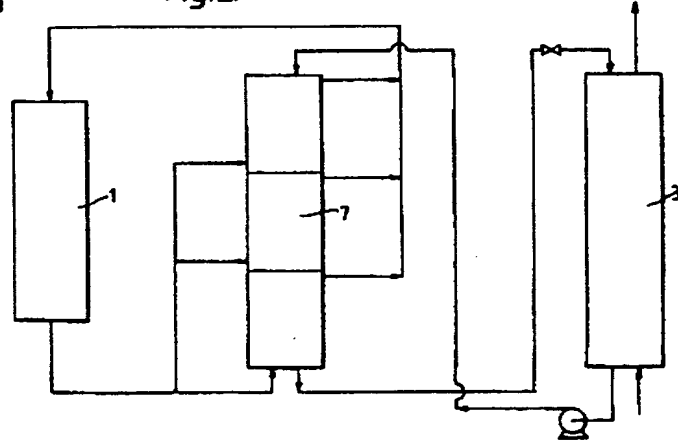


Fig.3

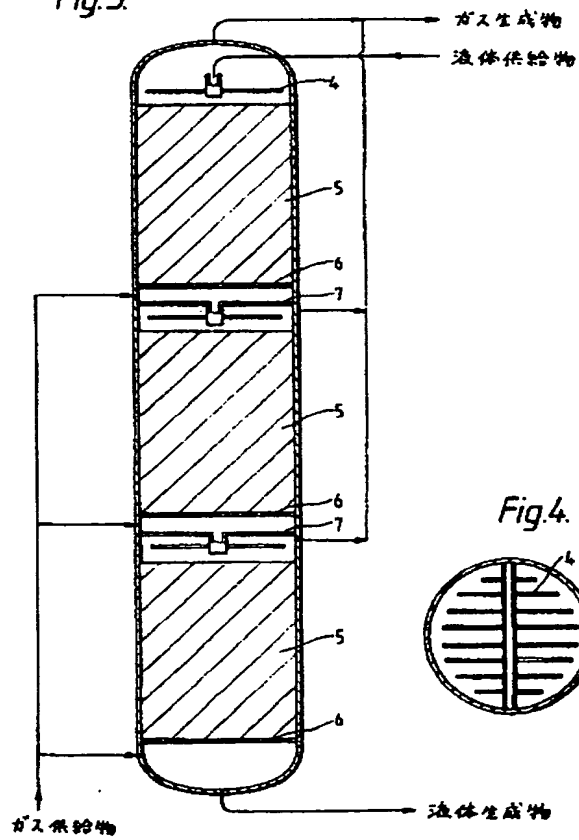
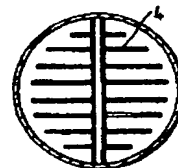


Fig.4



BEST AVAILABLE COPY